Ueber

die Producte der Einwirkung

von

chloriger Säure auf Toluol.

Erste Mittheilung.

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät
zu Marburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

einreicht

Ernst Hagemann
aus Remscheid.

MARBURG.
Schnellpressendruck von C. L. Pfeil.
1872.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0185

Von Pelletier[1]) und Walter wurde 1837 das Toluol in dem aus dem Harze von Pinus maritima gewonnenen Leuchtgase entdeckt und später von Völkel[2]) im Buchenholztheer, Mansfield[3]) im Steinkohlentheer aufgefunden; ferner aus den Destillationsprodukten des Tolubalsams, Drachenbluts etc. erhalten.

Das aus Steinkohlentheer gewonnene leichtere Steinkohlentheeröl besteht nach Ritthausen[4]) vorzugsweise aus Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Xylol und Cymol in geringen, Benzol und Cumol in grössern Mengen enthaltend; hauptsächlich aber aus Toluol bestehend, für dessen Gewinnung es den Ausgangspunkt liefert.

Bei seinen weitern Untersuchungen über die Constitution und Synthese der Kohlenwasserstoffe ist es Berthelot[5]) gelungen, durch Durchleiten von Aethylbenzol oder Styrol und freiem Wasserstoff durch glühende Röhren, eine gewisse Menge Toluol zu erhalten. Schon früher zeigte Berthelot[6]), dass durch Einwirkung von Grubengas und Benzol im nascirenden Zustande Toluol entsteht, bei trockner Destillation eines Gemenges von essigsaurem und benzoësaurem Natrium und vermuthet derselbe, dass in ähnlicher Weise die Bildung des Toluols bei trockner Destillation der Steinkohlen zu erklären sei.

---

1) Ann. d. Chem. Pharm. **23.** 150; **28.** 297.
2) Ann. Chem. Pharm. **86.** 335.
3) Ebendaselbst **69.** 179.
4) Journal f. pr. Chem. **61.** 74.
5) Compt. rend. **67.** 846.
6) Ann. chim. phys. **4. 12.** 81.

Genauer untersucht wurde das Toluol von Hofmann [1]) und Muspratt, die seine Ueberführung durch Oxidationsmittel z. B. Chromsäure in Benzoesäure nachwiesen, von Noad [2]), der es aus Toluylsäure mit überschüssigem Kalk durch Destillation erhielt, von Cannizzaro [3]) der Toluol erhielt beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Kalihydrat. Die Angaben von Church [4]), welcher ausgedehnte Untersuchungen über Toluol anstellte, beziehen sich fast alle auf ein unreines Präparat, besonders die Angabe des Siedepunkts von 103.7° C. und die Einwirkung von Natrium auf dasselbe. Bei derselben soll sich Natrium lösen und es sollen zwei verschiedene bei 94° und 140° destillirende Körper entstehen. Höchst wichtig und für die Constitution des Toluol's entscheidend war die 1864 von Fittig [5]) und Tollens entdeckte Synthese desselben aus Brombenzol und Jodmethyl mit Natrium.

Die leichte, glatte Ueberführung des Toluols in Benzoesäure ohne Nebenprodukte, seine Entstehung aus Toluylsäure, welche sich in Toluol und Kohlensäure spaltet, seine Bildung aus Benzylalkohol, der sich in Toluol und Benzoesäure zersetzt und besonders die zuletzt angegebene Synthese lassen uns über die Constitution des Toluols in keinem Zweifel. Wir müssen dasselbe als Benzol betrachten, in welchem ein Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist und es erhält demnach folgende Formel: $C_6H_5CH_3$.

Schliessen wir uns den Kekulé'schen Grundanschauungen über die Constitution des Benzolkernes an, so ist nur ein Toluol möglich, wie nach jener Anschauung überhaupt Isomerien bei Substitution **eines** Benzolwasserstoffes nicht bestehen können. Vergebens hat man sich auch bis jetzt bemüht, Unterschiede der aus den verschiedensten Quellen stammenden Toluole aufzufinden. Auch die letzten Arbeiten in dieser

1) Ann. d. Chem. Pharm. **56.** 9.

2) Ebendaselbst **63.** 305.

3) Ebendaselbst **90.** 252.

4) Phil. Mag. **IX.** 4. **No. 59.** 256. Im Auszug: Journal f. prakt. Chem. **65.** 383.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. **131.** 304.

Richtung von Rosenstiehl[1]) und Berthelot[2]) gaben ein negatives Resultat.

Hingegen zeigen die fast zahllosen Abkömmlinge des Toluols mannichfache und eigenthümliche Isomerien. Die Derivate des Toluols können wir in drei Klassen trennen: 1) solche, die durch Substitution der noch vorhandenen 5 Benzolwasserstoffe entstanden sind (direkte Toluolderivate); 2) solche, in denen die 3 Methylwasserstoffe durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten sind (Benzylverbindungen); 3) Körper, in denen sich die Substitution gleichzeitig auf die Benzol- wie auf die Methylwasserstoffe erstreckt. Bei Betrachtung dieser drei Klassen lassen sich eine Menge Isomerien voraussehen, die ihren Grund in der eigenthümlichen Constitution des Toluols haben. Aber schon die Körper der ersten Klasse zeigen unter sich eine Anzahl eigenthümlicher Isomerien, die hier nicht in der Constitution des Toluols, sondern nur in der Constitution des Benzols, in der eigenthümlichen Gruppirung oder Anordnung der dasselbe zusammensetzenden 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatome ihren letzten Grund erkennen lassen. Gerade die Untersuchungen der Toluolderivate haben sehr viel dazu beigetragen, über die Constitution des Benzols eine klarere Anschauung zu gewinnen.

Wenn ich hier mit einigen Worten auf dieselbe eingehe, so geschieht es, um eine Betrachtungsweise zu erwähnen, die bei Erklärung und Bestimmung der Anzahl der Isomerien bei den nicht aromatischen Verbindungen immer maassgebend zu sein scheint, die aber bei den aromatischen Verbindungen nicht, oder doch nur in beschränktem Maasse in Betracht gezogen wird.

Dieser Betrachtungsweise liegt eine Gesetzmässigkeit zu Grunde, die in allen Erfahrungen über die nicht aromatischen Verbindungen ihre volle Stütze findet und welcher bis jetzt noch keine Beobachtung widerspricht. Es liesse sich dieser Erfahrungssatz etwa in folgender Weise geben:

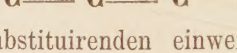
„Die ein Molekül zusammensetzenden Atome bilden so viele unter einander isomere Verbindungen, als verschiedene,

1) Compt. rend. **68**. 602.

2) Compt. rend. **68**. 606.

nicht identische Gruppirungen oder Anordnungen zwischen denselben möglich sind.“

Wenden wir den Satz auf einen speciellen Fall z. B. auf Propylwasserstoff an, so würden wir bei folgender Constitution desselben:



bei Eintritt eines substituirenden einwerthigen Atoms oder einer einwerthigen Atomgruppe z. B. des Chlor's 2 isomere Propylchlorüre, das Propyl- und Isopropylchlorür erhalten, bei Eintritt von 2 Chlor 4 verschiedene Chlorüre. Indem wir uns diese Verbindungen der Formel $C_3H_6Cl_2$ durch Substitution eines Wasserstoffs in den Propylchlorüren entstanden denken, finden wir, dass aus Propylchlorür 3 isomere Körper der Formel $C_3H_6Cl_2$ abgeleitet werden können; Isopropylchlorür liefert 2 Isomerien, von denen eine mit einer aus Propylchlorür entstandenen Verbindung identisch ist. Bei gleichzeitiger Substitution zweier nicht identischer Atome z. B. eines Chlor's und eines Bromatom's erhalten wir alle 5 Isomerien. So könnten wir weiter die Betrachtung auf die Substitutionsprodukte von noch mehr einwerthigen oder auch 2 und 3-werthigen Radicalen oder Atomen ausdehnen und würden dabei zu ähnlichen Resultaten gelangen.

Wie uns nun die Constitution eines Kohlenwasserstoffs ermöglicht, uns eine Anschauung über die Anzahl und den Grund der Isomerien seiner Abkömmlinge zu bilden, uns Anhaltspunkte zu bieten, dieselben zu classificiren und unter allgemeinen Gesichtspunkten zu betrachten, so ist umgekehrt die Kenntniss der Isomerieverhältnisse der Derivate eines Kohlenwasserstoffs am meisten geeignet, uns zu einer Vorstellung über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes hinzuführen.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Derivate des Benzols. Wir finden, dass bei einmaligem Eintritt eines einwerthigen Atoms oder einer einwerthigen Atomgruppe keine Isomerien entstehen. Die sechs Wasserstoff- und ebenso die sechs Kohlenstoffatome desselben sind hiernach gleichwerthig, d. h. die Stellung, die Bedeutung eines jeden dem Molekül gegenüber

ist mit der eines jeden andern Kohlen- resp. Wasserstoffatoms im Molekül identisch.

Die Existenz zweier isomerer Chlorbenzole von Sokoloff[1]) und E. Jungfeisch[2]) zuletzt untersucht, des Chlorbenzols oder Phenylchlorürs aus Phenol erhalten und des direkt aus Benzol erhaltenen Chlorbenzols und ebenso die Existenz zweier isomerer Pentachlorbenzole (die beiden isomeren Pentachlorbenzole von Jungfleisch und Otto) ist bis jetzt mehr als zweifelhaft. Den Hauptunterschied den Sokoloff zwischen den beiden Chlorbenzolen angiebt ist ihr verschiedenes spezifisches Gewicht. Kekulé bemerkt jedoch nicht mit Unrecht, dass die Beobachtungen Sokoloff's eher zu Gunsten der Indentität beider Chlorbenzole sprechen. Die zuletzt veröffentlichten Resultate von Jungfleisch sprechen entschieden für die Indentität beider Chlorbenzole.

Substituiren zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen zwei Benzolwasserstoffe, so erhalten wir regelmässig drei isomere Verbindungen, gleichgültig, ob die substituirenden Atome verschieden oder gleich sind. Die Untersuchungen der letzten Jahre über die aromatischen Verbindungen liefern dafür nach jeder Richtung hin Belege.

Die Untersuchung von Beilstein und Geitner über die Chlorbenzoësäuren, die Arbeiten von Körner, Griess, Latschinoff und Engelhardt über isomeren Toluidine und Kresole, von Solommanoff über Isomerien der Phenolsulfosäuren etc. wären anzuführen. Ebenso die Existenz dreier und nur dreier Phtalsäuren, dreier Bihydroxylderivate des Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin u. s. f.

Dieses Vorhandensein dreier Isomerien beim Eintritt zweier einwerthiger Gruppen zeigt, dass die fünf Benzolwasserstoffe dem sechsten gegenüber ihrer Anordnung im Molekül nach in drei Gruppen zerfallen.

Wie gross die Anzahl der Isomerien sein kann, wenn drei einwerthige Gruppen substituiren, ist nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen mit Sicherheit noch nicht zu

1) Zeitschrift für Chem. **65**. 601.
2) Ann. chim. phys. **4**. 15. 186 — 329.

entscheiden. Dass aber hier wenigstens drei Isomerien möglich sind, zeigen die von Baeyer [1]) darstellte Trimesin-, Trimellith- und Hemimellithsäure, welche derselbe bei seinen Untersuchungen über die Mellithsäure erhielt; ferner die von Hübner [2]) und Post aus krystallisirtem Bromtoluol erhaltenen Bromtoluolsulfosäuren und Sulfhydrate und die Untersuchungen von Beilstein und Kuhberg über die Isomerien der Chlortoluole.

Substitutionen von vier oder fünf gleichen einwerthigen Atomen oder Gruppen sind mit den vorher betrachteten Substitutionen von einem Atom oder zwei identischen Atomen gleich zu stellen. Ueber die Isomerieverhältnisse, wenn vier oder fünf unter einander ungleiche Atome oder Gruppen substituiren ist noch zu wenig bekannt, um dieselben hierbei in Betracht zu ziehen.

Fassen wir jetzt kurz die sich hieraus ergebende Constitution des Benzols, so müssen die sechs Kohlenstoffatome und von diesen abhängig auch die sechs Wasserstoffatome desselben eine unter einander identische, jedoch solche Stellung haben, dass die fünf übrigen dem sechsten gegenüber in drei Gruppen zu zweimal zwei und einmal ein Kohlenstoff zerfallen.

Wie wir sehen, sind wir auf diesem Wege zu dem Kekulé'schen Grundgedanken über die Constitution des Benzols gekommen; nicht so sicher wird sich die Constitutionsformel für Benzol von Kekulé erweisen. Dass eine Anordnung der sechs Kohlenstoffe, wie wir sie bei den nicht aromatischen Verbindungen den Körpern der Fettsäurereihe annehmen, einfache Ketten oder Ketten mit Seitenketten, den obigen Anforderungen nicht entsprechen kann, ist einleuchtend. Bloss die Anordnung in einer geschlossenen Reihe oder eine prismatische oder kubische Anordnung ist denkbar.

Betrachten wir jetzt die bis jetzt vorgeschlagenen Constitusionsformeln des Benzols, die fast alle Möglichkeiten enthalten. Dieselben lassen sich durch folgende schematische Figuren geben, in deren Ecken wir uns jedesmal die Gruppe CH vorstellen müssen.

1) Deutsh. chem. Gesellsch. **69**. 98.
2) Zeitschrift f. Chem. **70**. 370.

Fig. I.

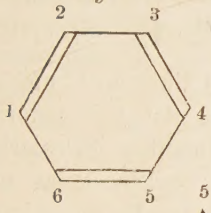


Fig. II.

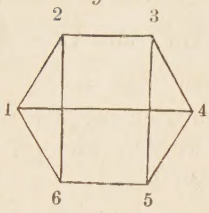


Fig. III.

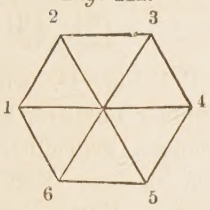


Fig. IV.

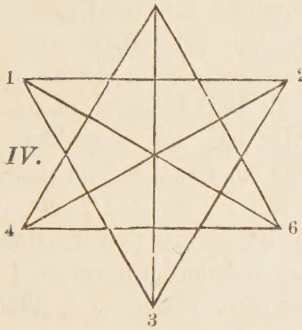
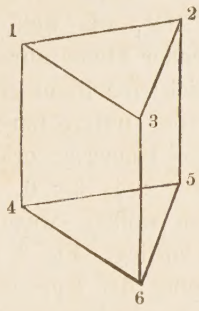


Fig. V.



Diese fünf Schemata sind von den bis jetzt vorgeschlagenen noch die wahrscheinlichsten. 1 von Kekulé aufgestellt, 2. 4. 5 von Ladenburg angegeben und 2 und 3, wie es scheint zuerst von Claus erwähnt.

In allen Figuren mit Ausnahme von Fig. II haben die sechs Kohlenstoff eine unter einander identische Stellung. Fig. II würde desshalb schon auszuschalten sein.

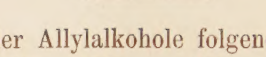
Versuchen wir aus der Kekulé'schen Formel I die zweifach substituirten Derivate abzuleiten, so gelangen wir zu der Möglichkeit von fünf Isomerien, denn die Stellungen 1 : 2, 1 : 6 und 1 : 3, 1 : 5 können, wie schon Ladenburg [1]) früher hervorhob, keineswegs unter einander identisch betrachtet werden. Wir würden nicht anstehen bei ähnlichen Unterschieden in der Fettsäurereihe eine Isomerie anzuerkennen. Z. B. folgende isomere Crotonsäuren

$$C^{H_2}_{=} C^{H}_{-} C^{H_2}_{-} C^{O}_{OH}$$

$$C^{H_3}_{-} C^{H}_{=} C^{H}_{-} C^{O}_{OH}$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **69**. 140.

die Isomerie zweier Allylalkohole folgender Constitution:



Bei Fig. II. würden den beiden Stellungen 1 und 4 gegenüber nur drei Isomerien möglich sein, den vier anderen Stellungen gegenüber würden wir auf dieselben Schwierigkeiten stossen. Von den Fig. IV und V, welche keine geschlossene Ketten sondern räumliche Constructionen zeigen, ist Fig. IV, wie wohl bei derselben bei Eintritt zweier substituirender Atome nur drei Isomerien möglich, höchst unwahrscheinlich; die Figur erscheint als Fig. V, deren oberes Ende gegen das untere um 60° tordirt ist. Fig. V endlich würde nur zwei Isomerien erkennen lassen, wenn wir nicht die Stellungen 1 : 4, 3 : 6, 2 : 5 von 1 : 3, 1 : 2 etc. unterscheiden wollen, wozu jedoch bei dieser Construction kein Grund vorliegt. Fig. 3, welche allen Anforderungen zur leichten Erklärung der Isomerien entspricht, scheint von allen Formeln am beachtenswerthesten.

Die drei Isomerien bei Eintritt zweier einwerthiger Gruppen A und B würden sich hier wie folgt ergeben. Nimmt A die Stellung 1 ein, so hätten wir in den A gegenüber identischen Stellungen 2 und 6 die erste Isomerie, in den A gegenüber identischen Stellungen 3 und 5 die zweite Isomerie und in der Stellung A : B = 1 : 4 die dritte Isomerie.

Schon länger waren diese drei Isomerien bekannt und wurden durch die drei Beifügungen Ortho, Meta und Para unterschieden. Durch die schönen Untersuchungen von Gräbe[1]) 1869 über Naphtalin ist es fast sicher gestellt, dass wir in den Verbindungen der Orthoreihe die Stellungen von A : B gleich 1 : 2 oder 1 : 6, in den Verbindungen der Metareihe A : B in den Stellungen 1 : 3 oder 1 : 5 anzunehmen haben; für die Parareihe bleibt dann noch die Stellung A zu B gleich 1 : 4.

Ladenburg[2]) leitete aus den Untersuchungen von Hübner[3]) und Petermann, welche aus Orthobrombenzoe-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**. 1.

2) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. **69**. 140.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**. 129.

säuren durch Nitriren zwei isomere Nitrobrombenzoesäuren darstellten, aber aus beiden Isomerien dieselbe Amidobenzoesäure, die Metaamidobenzoesäure erhielten, für die Parareihe ebenfalls die Stellung A : B gleich 1 : 4 ab.

Aber auch noch in anderer Beziehung sind die Beobachtungen von Hübner und Petermann von Interesse. Sie beweisen mit fast überzeugender Gewissheit die Gleichheit der Anordnungen 1 : 2 und 1 : 6 und der Stellungen 1 : 3 und 1 : 5, zeigen aber zugleich, dass bei gleichzeitiger Substitution von z. B. 1 und 2 die Plätze 3 und 5 gegen 1 und 2 einen verschiedenen Werth haben.

Die beiden isomeren Bromnitrobenzoesäuren sind als α und β Metanitroorthobrombenzoesäuren aufzufassen. Wenn wir die Carboxylgruppe in Stellung 1, das Brom in Stellung 2 annehmen, so hat in der einen Bromnitrobenzoesäure die Nitrogruppe die Stellung 3, in der andern die Stellung 5. Hat aber der vorerwähnte Schluss seine Berechtigung, um wie viel weniger dürfen wir dann die Plätze 2 und 6 und die Plätze 3 und 5 der Kekulé'schen Formel identificiren.

Die Kekulé'sche Formel mit doppelter Bindung zweier nebeneinander liegender Kohlenstoffatome erlaubt anscheinend die eleganteste Erklärung der Entstehung des Benzols aus Acetylen und des Mesitylen aus Aceton, aber es widerspricht ihr, abgesehen von der Unmöglichkeit die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate genügend zu veranschaulichen, die grosse Beständigkeit des Benzols und seiner Abkömmlinge. Die leichte Reactionsfähigkeit von Verbindungen wie Acetylen, Aethylen, Propylen, die Allylverbindungen lässt die Bemerkung von L. Meyer [1]) nicht ungerechtfertigt erscheinen: „Dass es schwierig ist, in Körpern, die so leicht, wie z. B. die Aethylen, Verbindungen eingehen, eine mehrfache Vereinigung der Kohlenstoffatome anzunehmen, wenn man andererseits die theoretische Auffassung der beständigen aromatischen Körper, wie sie von Kekulé aufgestellt ist, anerkennt."

Die Formel 3 gibt uns nach dem heutigen Stande unseres Wissens am besten Aufschluss über die Anzahl und den Grund

1) Ann. Chem. Pharm. **139**. 285.

der vielen Isomerien der Benzolderivate, ermöglicht uns die vielen Verbindungen dieser interessanten Körperklasse unter allgemeinen Gesichtspunkten zu betrachten, gegenseitig zu vergleichen und zu classificiren.

Betrachten wir hier noch kurz, mit zu Grundelegung der Formel 3 die Anzahl der Isomerien bei Substitution dreier verschiedener Atomgruppen oder Atome, z. B. die Anzahl der Isomerien der später zu beschreibenden Chlortoluolsulfosäure. Nimmt in derselben das Methyl die Stellung 1, das Chlor die Orthostellung 2 ein, so würde die Sulfogruppe an jedem der vier übrigen Plätze eine Isomerie bedingen; nimmt das Chlor die Metastellung 3 ein, so würden ebenfalls vier Isomerien resultiren müssen. Beim Chlor in der Parastellung 4 würden durch Eintritt der Sulfogruppe nur 2 Isomerien möglich werden, da dann die Stellungen 2 und 6 sowohl, wie die Stellungen 3 und 5 gegen die Stellungen 1 und 4 identisch wären. Wir sehen, dass hiernach 10 isomere Chlortoluolsäuren möglich sind.

Betrachtungen derselben Art führen uns bei Substitution von 3 einwerthigen Gruppen oder Atomen, von denen 2 gleich, die dritte aber verschieden, zur Möglichkeit von 6 Isomerien. Durch Eintritt von drei gleichen Atomen oder Gruppen können nur drei Isomerien entstehen. Es kann also z. B. nur drei isomere Tricarbonsäuren des Benzols, nur drei isomere Trimethylbenzole geben.

Die Formel, welche Kolbe [1]) für das Benzol vorgeschlagen hat:

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\} C_3$$

gibt uns in keiner Weise Aufschluss über die bei aromatischen Verbindungen vorliegenden Isomerieverhältnisse; und berücksichtigen wir noch einen Gedanken, von dem sich

1) Ueber die chemische Constitution der organ. Kohlenwasserstoffe. Vortrag gehalten bei Einweihung des neuen chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig am 16. Nov. 1868 von Dr. Hermann Kolbe. Braunschweig 1869.

Kolbe bei Betrachtungen über die Constitution der organischen Verbindungen hauptsächlich leiten lässt, dass nämlich die durch Substitution entstehenden Körper, noch den allgemeinen Charakter der Substanz zeigen, aus der sie durch Substitution hervorgegangen sind, so gelangen wir zu Anschauungen, die in dem bis jetzt vorliegenden Material keinerlei Stütze finden. Es wären darnach z. B. zwei isomere Toluole vorhanden und wir würden consequenterweise zwei Isomerien aller Toluolderivate erhalten, welche bis jetzt nur in einem Repräsentanten bekannt sind, z. B. zwei isomere Benzoesäuren, von denen die eine aus Cyanphenyl dargestellte eigentlich gar keine Säure, sondern als carboxylirtes Benzol zu betrachten wäre.

Von den durch Kolbe nach diesen Anschauungen behaupteten 3 Isomerien der Bernsteinsäure würden die beiden aus den der Gährungs- und Fleischmilchsäure entsprechenden Cyanpropionsäuren dargestellten Bernsteinsäuren, nur als einbasische Säuren zu betrachten sein; als substituirte Propionsäuren in denen ein Wasserstoff durch die Carboxylgruppe vertreten ist. Diese Behauptung ist durch neuere Untersuchungen, welche die Identität der aus Fleischmilchsäure dargestellten Bernsteinsäure mit gewöhnlicher Bernsteinsäure dargethan haben, vollständig widerlegt.

Dass der schon von Laurent ausgesprochene Gedanke, dass die Substitutionsprodukte sehr häufig den Charakter der Substanz zeigen, aus welcher sie durch Substitution hervorgegangen sind, seine Berechtigung hat, ist nicht zu läugnen, jedoch darf man demselben nicht die Bedeutung zugestehen, die ihm Kolbe zu geben scheint.

Ist der Einfluss der substituirten Atome oder Gruppen geringer, als der das Molekül zusammensetzenden Atome, so zeigt das Substitutionsprodukt mehr oder weniger modificirt im Allgemeinen den Character der Muttersubstanz; ist hingegen der Einfluss der eingeführten Atomgruppen überwiegend, so wird der allgemeine Charakter des Substitutionsproduktes durch die eingeführten Atomgruppen bedingt. Als Uebergänge zwischen beiden Extremen liessen sich z. B. die amidirten Säuren betrachten.

Von den neuern Untersuchungen über die Toluolderivate sind zu erwähnen die Arbeiten von Beilstein [1]) und Kuhlberg über die Chlortoluole und ihre Isomerien, die Nitroverbindungen des Toluols und die daraus entstehenden Sulfosäuren; die Untersuchungen von R. Otto [2]), v. Gruber und J. Löwenthal über die durch Reduction des Toluolsulfochlorürs entstehenden Verbindungen und die Abkömmlinge derselben. Von Wroblewsky [3]) wurden die Nitrobromtoluole, die Bromtoluidine und Chlortoluole untersucht, von Hübner [4]) und Wallach die Bromtoluidine, die isomeren Bromtoluosulfosäuren und Toluolsulfhydrate. Hübner [5]) und Post untersuchten später die Sulfosäuren und Sulfhydrate des krystallisirten Bromtoluols. A. Wolkow [6]) unterwarf die durch Lösen von Toluol in Schwefelsäure entstehenden Toluolsulfosäuren einer genauern Untersuchung und stellte die Chlorüre, Aether und Amide derselben dar. Gleichzeitig suchte sie durch Ueberführung derselben in die entsprechenden Kresole den chemischen Ort der Sulfogruppe zu bestimmen. Gechlorte Toluchinone, welche auch bei Einwirkung von chloriger Säure auf Toluol in kleinen Mengen zu entstehen scheinen, wurden von Borgmann [7]) nach der Gräbe'schen Methode aus Kresol dargestellt und das Trichlortoluchinon und Abkömmlinge desselben genauer untersucht.

Durch Herrn Prof. Carius veranlasst, habe ich die Einwirkung der chlorigen Säure auf Toluol einer genaueren Untersuchung unterworfen. Die schönen Resultate, welche Herr Prof. Carius vor einigen Jahren bei Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol, Hermann [8]) von chloriger Säure

1) Ann. d. Chem. Pharm. **146.** 317; **150.** 286; **155.** 1; **156.** 66.
2) Ebendaselbst **142.** 92; **145.** 10; **149.** 101.
3) Zeitschrift f. Chemie N. F. **6.** 164. 165. 239.
4) Ebendaselbst **5.** 22. 93. 138. 499, 530.
5) Ebendaselbst **6.** 390.
6) Ebendaselbst **6.** 321.
7) Ann. d. Chem. u. Pharm. **152.** 248.
8) Ann. d. Chem. u. Pharm. **151.** 63.

auf Naphtalin erhalten hatten, liessen es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten der anderen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe gegen chlorige Säure genauer zu untersuchen; erstens um für die Allgemeinheit der Reaction, Addition der chlorigen Säure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, einen weiteren Beleg zu liefern, dann aber auch, um zu versuchen, auf diesem Wege vielleicht die Homologen der aus Benzol entstehenden Verbindungen, der Trichlorphenomalsäure $C_6 H_7 Cl_3 O_5$ und der daraus sich ableitenden Phenakonsäure $C_6 H_6 O_6$ und der Chlorchinone zu erhalten und um ferner den Einfluss einer im Benzol eingeführten Methylgruppe auf die Reaction zu verfolgen.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass eine Addition von chloriger Säure an Toluol stattfindet, hingegen schwieriger als an Benzol und Naphtalin, vielleicht analog den Additionen von Chlor, die bei Benzol und Naphtalin leicht erhalten werden, hingegen beim Toluol erst beim 2fach, 3fach und 4fach gechlorten Toluol $C_7 H_6 Cl_2$, $C_7 H_5 Cl_3$, $C_7 H_4 Cl_4$ beobachtet worden sind. Die durch Substitution der Methylgruppe entstehenden Verbindungen erschweren dagegen in hohem Maasse die Reingewinnung der bei der Reaction entstehenden Produkte. Toluolchinone, deren Entstehung sehr wahrscheinlich ist, konnten mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden.

Zu dieser Arbeit wurde durch häufige Fractionirung gereinigtes, zwischen 110.5° C. — 111.5° C. übergehendes Toluol verwandt.

Aus 15 Pfd. so gereinigten Toluols wurde durch fortgesetztes Fractioniren etwa $^1/_2$ Pfd. Toluol gewonnen, welches bei 110.9 — 111.1° C. corr. destillirte und mit welchem eine Bestimmung des spec. Gewichts, der Ausdehnung und des spez. Volumens ausgeführt wurde.

Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung des Toluols.

Die Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung geschah in einem Kopp'schen Dilatometer mit 3.2891 Grm.

Substanz. Diese erfüllten bei 0° C. einen Raum von 3.71966 CC., woraus sich das spez. Gewicht des Toluols für 0° C. zu 0,8842 ergibt.

Bei 14.1° C. wurde das spec. Gewicht zu 0,8714 beobachtet und nach weiter unten angegebener Ausdehnungsformel berechnet sich das spec. Gewicht für 17.5° C. zu 0,8647.

Setzt man das Volumen der Substanz bei 0° C. = 1, so ergeben sich für die Beobachtungstemperaturen die in Columne I. angegebenen Volumina. Aus diesen Beobachtungen lässt sich für das Toluol folgende sehr wahrscheinliche Interpolationsformel ableiten:

$$V^t = 1 + 0{,}001016\,t + 0{,}000001554\,t^2$$

Columne II. ist nach dieser Formel berechnet:

Temp.	I.	II.
0.	1.0000	1.0000
9.75	1.0101	1.0101
14.1	1.0147	1.0146
24.0	1.0253	1.0253
30.1	1.0323	1.0320
51.0	1.0555	1.0558
66.0	1.0739	1.0738
76.5	1.0864	1.0868
92.7	1.1071	1.1075
103.0	1.1211	1.1234
107.9	1.1273	1.1277

Nach obiger Interpolationsformel findet man das spec. Gewicht des Toluols bei seinem Siedepunkt 111° C. zu 0,7811 und hieraus sein spec. Volumen zu 117.8.

Nach Kopp berechnet sich das theoretische spec. Vol. zu 121.

Louguinine[1]) hat bei seiner Arbeit über das spez. Gewicht und Ausdehnung des Benzols und seiner Homologen das spec. Gewicht des Toluols bei 0° C. zu 0,8841 gefunden; für seine Ausdehnung gibt er folgende Formel:

$$V^t = 1 + 0{,}001028\,t + 0{,}0000017791\,t^2$$

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. V. Suppl. 295. Ann. chim. et phys. 4. IX. 453.

Columne I. nach meiner Formel, Columne II. nach Formel von Louguinine berechnet:

Temp.	I. Hagemann.	II. Louguinine.
0.	1.0000	1.0000
10.	1.0103	1.0104
20.	1.0209	1.0212
30.	1.0319	1.0324
40.	1.0431	1.0439
50.	1.0547	1.0558
60.	1.0666	1.0681
70.	1.0787	1.0807
80.	1.0912	1.0937
90.	1.1040	1.1069
100.	1.1171	1.1206

In den Bemerkungen zu der Arbeit von Louguinine von H. Kopp[1]) berechnet derselbe aus den Beobachtungen des Erstern das spec. Volumen des Toluols für Siedepunkt 111° C. zu 118.2.

Die Ausführung der Reaction geschah in ähnlicher Weise, wie sie Carius bei Einwirkung der chlorigen Säure auf Benzol beschrieben hat. 120 Grm. Toluol wurden in 1200 Grm. conc. reiner Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst, nach dem Erkalten die Lösung langsam mit 600 Grm. Wasser verdünnt und 200 Grm. Toluol aufgeschichtet. In dieses erkaltete Gemisch wurden unter sehr häufigem Schütteln 360 Grm. fein gepulvertes chlorsaures Kalium in kleinen Portionen in einem Zeitraume von 4—5 Tagen eingetragen. Nach dem Eintragen der ersten Portionen chlorsauren Kaliums färbt sich die dunkelbraune Flüssigkeit rothbraun und das oben schwimmende Toluol gelbroth von aufgelöster chloriger Säure, welche sich dann langsam mit dem Toluol verbindet. Nachdem die Hälfte chlorsaures Kalium zugesetzt, fängt saures schwefelsaures Kalium an sich auszuscheiden und die Flüssigkeit nimmt bis zu Ende eine immer hellere Farbe an.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. V. 303.

Am Schluss der Operation findet man etwas unzersetztes chlorsaures Kalium gemengt mit saurem schwefelsaurem Salz am Boden. Einige Kolben wurden zur Zersetzung desselben längere Zeit auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln auf 60—70° erwärmt, bis alles Salz gelöst war, andere Portionen wurden, nachdem sie nach beendigtem Eintragen von chlorsaurem Salz noch mehrere Tage unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur gestanden, gleich verarbeitet.

Geht man mit dem Eintragen von chlorsaurem Kalium sehr langsam vorwärts und hält man die Temperatur der Flüssigkeit, welche sich bei der eintretenden Reaction erwärmt, niedrig, so entweicht fast gar keine chlorige Säure. Wie schon oben bemerkt, geht die Addition von chloriger Säure an Toluol, langsamer von Statten als beim Benzol und Naphtalin. Durch einen gleichzeitig stattfindenden Oxydationsprozess entwickelt sich während der ganzen Operation fortwährend Kohlensäure in geringen Mengen. Da fast immer eine unbefriedigende Ausbeute an Additionsprodukten erhalten wurde, so wurden die Verhältnisse des Versuchs in mannichfachster Weise modificirt. Versucht wurde z. B., 100 Grm. Toluol gelöst in 1200 Grm. Schwefelsäure, mit 600 Grm. Wasser verdünnt, 200 Grm. Toluol aufgeschichtet und 320 Grm. chlorsaures Kalium eingetragen. In Bezug auf die Verdünnung mit Wasser wurden noch in verschiedener Weise abgeänderte Versuche angestellt. Die besten Resultate schienen folgende Mischungen zu geben: 1200 Grm. Schwefelsäure, in derselben gelöst 100 Grm. Toluol, verdünnt mit 500 Grm. Wasser, aufgeschichtet 150 Grm. Toluol und dann eingetragen 300 Grm. chlorsaures Kalium in der Art, dass man die einzutragenden kleinen Portionen vorher mit einem Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure und einem Theil Wasser zu einem dünnen Salzbrei anrührte.

Ferner wurde Toluol mit gasförmiger chloriger Säure gesättigt. Aber auch hierbei war es unmöglich, aus dem Einwirkungsprodukt bestimmte charakteristische Substanzen zu isoliren. Mit chloriger Säure gesättigtes Toluol kann Tage lang dunkel stehen, ohne dass die chlorige Säure ganz verschwindet. Im hellen Tageslicht geht die Vereinigung

schneller vor sich; im direkten Sonnenlicht tritt die Verbindung fast augenblicklich ein.

Oft beginnt dieselbe in der oberen Flüssigkeitsschicht, sich langsam unter starker Erwärmung durch die ganze Flüssigkeitssäule bis zum Boden fortpflanzend.

Die zu diesen Versuchen verwandte chlorige Säure wurde aus Toluolschwefelsäure und chlorsaurem Kalium in derselben Art dargestellt, wie sie Carius aus Benzolschwefelsäure erhielt. Die hier stattfindende Zersetzung ist der der Benzolschwefelsäure ganz analog. Es wurden 100 Grm. Toluol in 1000 Grm. Schwefelsäure gelöst, diese Lösung mit 1000 Grm. Wasser verdünnt und 100 Grm. chlorsaures Kalium zugesetzt. Diese Mischung, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, entwickelt einen sehr regelmässigen Strom von chloriger Säure, dem nur geringe Mengen von Kohlensäure beigemengt sind. Nach beendigter chloriger Säure-Entwickelung enthält die rückständige Lösung viel Chlortoluolschwefelsäure und wahrscheinlich auch Chlortoluolchinone.

Bei den zuerst beschriebenen Versuchen, bei denen die Entwicklung und die Einwirknng der chlorigen Säure in demselben Gefäss stattfindet, enthalten die Kolben nach Beendigung des Versuchs eine rothbraune Flüssigkeit, auf dem Boden ausgeschiedenes saures schwefelsaures Kalium und obenauf schwimmend eine dunkele Oelschicht von höherem spec. Gewicht als Wasser, aus der sich meistens am Boden schwarze theerige Massen abgesetzt haben.

Die wässerige stark schwefelsaure Lösung wird zuerst von dem ausgeschiedenen sauren schwefelsauren Kalium und dem oben aufschwimmenden Oel getrennt, der Oelschicht durch mehrmaliges Ausziehen mit warmem Wasser die in Wasser löslichen Substanzen entzogen und mit diesen wässerigen Auszügen die schwefelsaure Lösung verdünnt, um ein Ausziehen derselben mit Aether möglich zu machen.

Das gewaschene Oel besteht aus unverändertem Toluol, Parachlortolul, höher gechlorten Toluolen, Parachlorbenzoësäure, wahrscheinlich Chlortoluolchinonen und chlorhaltigen Substanzen, die bei der Destillation sich unter Entwickelung von Salzsäure zersetzen und welche bis jetzt noch nicht zu

isoliren waren. Die schwefelsaure Lösung enthält unveränderte Toluolschwefelsäure, Chlortoluolschwefelsäure, das Additionsprodukt der chlorigen Säure an Toluol, chlorhaltige leicht zersetzbare, unkrystallinische Substanzen, vielleicht auch Chlortoluolchinone und kleine Mengen von Parachlorbenzoësäure und Oxalsäure.

Chlorhaltige Säure.

Zu ihrer Gewinnung wurde die schwefelsaure, verdünnte Lösung wiederholt mit Aether ausgezogen und nach Destillation des Aethers die vereinigten Auszüge zur Verjagung der letzten Aetherreste einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf zur Trennung von Oxalsäure, geringen Mengen von Chlortoluolsulfosänre und Schwefelsäure etc. mit warmem Benzol ausgezogen. Nach Destillation des Benzols wurde der Rückstand mit warmem Wasser erschöpft, wobei eine dicke, schwarze, theerige Masse zurückbleibt.

Bei Destillation der Benzolauszüge tritt leicht eine theilweise Zersetzung der chlorhaltigen Säure unter Schwärzung und Entwickelung von Salzsäure ein. Diese so erhaltenen wässerigen Auszüge wurden mit Aether erschöpft, nach Destillation des Aethers und Verjagung der letzten Reste desselben wurde der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen, wobei wieder braune theerige Massen zurückblieben und diese wässerige Lösungen nochmals mit Aether extrahirt. Es hinterlassen diese ätherischen Auszüge die noch immer unreine und leicht zersetzbare chlorhaltige Säure als hellroth gefärbte Flüssigkeit, die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einem dicken zähen Syrup eintrocknet. Nur einmal wurden bei einer kleinen Portion, welche monatelang über Schwefelsäure gestanden hatte, Krystalle beobachtet, die sich in Wasser, Alkohol und Benzol leicht lösten und durch Umkrystallisiren in scheinbar rhombischen Prismen erhalten wurden. Bei einem Versuch, dieselben durch nochmaliges Umkrystallisiren weiter zu reinigen, trat beim Eindampfen der wässerigen Lösung Zersetzung unter Salzsäure Entwicklung

ein, es hinterblieb ein hell weingelb gefärbter Syrup, der nicht mehr zum Krystallisiren zu bringen war. Die Menge war zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können.

Die so erhaltene syrupförmige Substanz löst sich in wenig Wasser klar, mit etwa dem 3—4fachen Wasser gemischt, trübt sie sich unter Abscheidung von Oeltropfen, in viel Wasser ist jedoch wieder Alles löslich. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie leicht ohne Trübung löslich. Durch Kochsalz wird sie beinahe vollständig aus ihrer Lösung in Wasser gefällt. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 120 erhitzt, zersetzt sie sich unter Kohlensäure und Salzsäure-Abspaltung; aus der erhitzten wässerigen Lösung wird durch Kochsalz nichts mehr gefällt. Sie scheint hierbei dieselbe Zersetzung wie durch Alkalien, Barytwasser etc. zu erleiden.

Alle Versuche zur Reinigung der Substanz durch nochmaliges Ausziehen mit Benzol, Erschöpfen des Benzolrückstandes mit Wasser und extrahiren der wässerigen Lösungen mit Aether, oder durch Ausfällen der Säure mit Kochsalz und Auswaschen der ölig gefällten Säure mit gesättigter Kochsalzlösung, nachheriges Aufnehmen in Aether, waren ohne jeden Erfolg. Die Operationen waren durch Zersetzung der Substanz mit grossen Verlusten verbunden, lieferten aber kein Produkt einer constanten Zusammensetzung.

Chlorbestimmungen der Substanz von verschiedenen Darstellungen gaben Resultate, welche zwischen 35.5% — 30.3 schwankten. Die Homologe der Trichlorphenomalsäure: $C_6 H_6 CH_3 Cl_3 O_5$ würde 38.1 Chlor verlangen. Das Verhältniss des in der Substanz enthaltenen Chlor zu dem durch Alkalien aus derselben austretenden schwankte bei den Portionen verschiedener Darstellungen zwischen 1 : 3 und 3 : 2.

Beim Ausfällen der ersten Aetherauszüge mit Kochsalz scheidet sich ein in dünnen Blättchen krystallisirendes Natriumsalz aus, manchmal in solcher Menge, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von diesen Blättchen gesteht. Es ist chlortoluolschwefelsaures Natrium, welches in conc. Kochsalzlösung fast unlöslich ist. Chlortoluolschwefelsaure wie

auch Toluolschwefelsäure ist etwas in Aether löslich und kommt so mit in diese Auszüge hinein.

Die aus dem Toluol entstehenden Benzylverbindungen scheinen hauptsächlich eine Reingewinnung dieses Additionsproduktes zu erschweren, da sie durch alle Operationen zur Reinigung derselben zum Theil mit hindurch gehen. Ebenso mischen sich die aus ihnen entstehenden Produkte, bei Zersetzung dieser unreinen chlorhaltigen Säure durch Alkalien der aus derselben entstehenden Säure bei und verhindern ein Krystallisiren ihrer Salze.

Die so erhaltene, noch immer etwas unreine chlorhaltige Säure erleidet mit Alkalien eine Zersetzung, bei welcher ein Theil ihres Chlors als Salzsäure austritt. Kohlensäure scheint hierbei auch als Spaltungsprodukt zu entstehen.

Zur Zersetzung der chlorhaltigen Säure wird ihre Lösung in Wasser mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, indem man die von Zeit zu Zeit sauer werdende Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von Barytwasser alkalisch erhält, bis die alkalische Reaktion nicht mehr verschwindet. Die Gewinnung der entstandenen Zersetzungsprodukte wurde in verschiedener Weise versucht. Das Barium wurde aus der Lösung mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat mit Aether ausgezogen, der Destillationsrückstand des Aethers wurde dann mit Wasser aufgenommen, von sich ausscheidenden theerigen Flocken abfiltrirt und mit Thierkohle entfärbt. Nach Neutralisiren mit Kali und Concentriren der Lösung wurde das Kaliumsalz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zersetzt und die Säure nochmals mit Aether ausgezogen. Die hieraus erhaltenen sauren, wässerigen Lösungen wurden zur Hälfte mit Kali gesättigt und zur Syrupconsistenz abgedampft. Nach längerem Stehen schieden sich kleine Krystallwarzen des sauren Kaliumsalzes einer Säure ab, welches durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt wurde. Durch Fällen mit essigsaurem Blei der wässerigen Lösung der ersten ätherischen Auszüge wurde weiter eine Gewinnung versucht. Da das Bariumsalz der Säure in Wasser ziemlich schwer löslich wurde die durch Zersetzung der chlorhaltigen Säure erhaltene Bariumsalz-

lösung nach Sättigen des überschüssigen Bariums mit Kohlensäure zur Trockne verdampft und der bleibende Rückstand mit einer geringen Menge kalten Wassers aufgenommen und ausgewaschen. Das hinterbleibende Gemisch von kohlensaurem Barium und Bariumsalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat mit Kalihydrat neutralisirt und aus der conc. Lösung der Kaliumsalze, nach Uebersättigen mit Schwefelsäure die Säure mit Aether ausgezogen. Die so erhaltene Säure zur Hälfte mit Kalihydrat neutralisirt, lieferte blumenkohlähnliche Krystallmassen, deren Reinigung durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren nicht möglich war. Später ergab sich, dass dieselben zum grössten Theil aus chlortoluolschwefelsaurem Kalium bestanden. Chlortoluolsulfosaures Blei ist in Wasser ziemlich leicht löslich, das Bleisalz der neuen Säure in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslich. Durch Fällen mit essigsaurem Blei liess sich eine Trennung dieses Salzgemisches bewerkstelligen.

Die freie Säure, aus dem mit Schwefelsäure zersetzten Kaliumsalz durch Aether ausgezogen, krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen dünnen an der Luft beständigen Krystallnadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die Säure scheint sich unzersetzt sublimiren zu lassen, vielleicht entsteht hierbei das Anhydrid derselben.

Die Analysen des sauren Kaliumsalzes und des Bleisalzes schliessen sich am Besten einer Säure folgender Formel an:

$$C_5 H_7 Cl O_4$$

also von gleicher Zusammensetzung wie die Chlorbrenzweinsäure. Die neue Säure unterscheidet sich jedoch in ihren Eigenschaften in jeder Weise von derselben. Chlorbrenzweinsäure gibt beim Behandeln mit Alkalien leicht ihr Chlor ab, diese Säure ist schon nach ihrer Entstehungsweise gegen Alkalien vollständig resistent; selbst beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung wird die Säure nicht verändert, während Chlorbrenzweinsäure mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht nach Abgabe ihres Chlors eine Reduction von Silber bewirkt.

Die Säure $C_5 H_7 Cl O_4$ scheint zweibasisch zu sein; ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer. Kohlensäure treibt sie

leicht aus ihren Salzen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser ziemlich leicht löslich, die neutralen leichter als die sauren; aus conc. Lösung des sauren Kaliumsalzes fällen Chlorbarium und salpetersaures Silber krystallinische Niederschläge von Barium und Silbersalz. Selbst aus verdünnten Lösungen wird durch essigsaures Blei das Bleisalz der Säure gefällt.

Das **saure Kaliumsalz** $C_5 H_5 Cl K O_4$ krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen. Es ist wasserfrei und zersetzt sich beim Erhitzen auf 130—140° unter Schwärzung.

0.3969 Grm. Substanz gaben 0.1438 K Cl.

0.3649 Grm. Salz gaben 0.2515 Ag Cl und 0.0026 Ag.

0.0937 Grm. Substanz gaben 0.0654 Ag Cl und 0.0008 Ag. ferner 0.0354 K Cl.

0.0950 Grm. Substanz gaben 0.0628 Ag Cl und 0.0020 Ag.

0.2604 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.2818 CO_2 und 0.0718 $H_2 O$.

Berechnet nach der Formel:

$C_5 H_5 Cl KH O_4$		gefunden:		
		I.	II.	III.
C	29.31	29.51	—	—
H	2.93	3.06	—	—
Cl	17.34	17.05 . . .	17.55 . . .	17.20
K	19.15	19.01 . . .	19.83 . . .	—
O	31.31	—	—	—

Der zu hohe Kaliumgehalt der Analyse II. stammt, da Analyse mit kleiner Menge Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure gemacht wurde, aus den aus dem Glase aufgenommenen Alkalien.

Das neutrale Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das **Bleisalz** $C_5 H_5 Cl Pb O_4 + H_2 O$ fällt aus der sauren Lösung auf Zusatz von essigsaurem Blei als lockerer weisser Niederschlag aus, der durch längeres Digeriren pulvrig krystallinisch wird. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, in verdünnter Essigsäure und essigsaurem Blei etwas löslich, scheidet es sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in kurzen Nadeln krystallisirend aus. An trockner Luft verliert es sein Wasser ziemlich leicht, über Schwefelsäure vollständig.

0.2066 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.1577 CO_2 und 0.0312 H_2O.
0.1193 bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.1047 $PbSO_4$.
0.1077 Grm. Substanz gaben 0.0046 H_2O und 0.0905 $PbSO_4$ = 4.27 % H_2O berechnet 4.62 %.

Berechnet für Formel:	gefunden:	
$C_5H_5ClPbO_4$	I.	II.
C = 16.15	16.13	—
H = 1.35	1.29	—
Pb = 55.71	59.98	59.98.

0.2272 Grm. Bleisalz in schwach essigsaurer Lösung gefällt gaben 0.1970 $PbSO_4$ = 59.26 %.

Das **Bariumsalz** der Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium fällt es kleinen klinorhombischen, meistens concentrisch gruppirten Täfelchen aus.

Das **schwerlösliche Silbersalz** erhält man als weissen krystallinischen Niederschlag beim Fällen nicht zu verdünnter Kaliumsalzlösungen mit salpetersaurem Silber.

Aus den Analysen geht als wahrscheinlichste empirische Formel die oben angegebene $C_5H_7ClO_4$ hervor, wie wohll die mitgetheilten Eigensthaften der Verbindung Körpern jener Zusammensetzung zu widersprechen scheinen. Einen Schluss über die Molekulargrösse der Verbindung lassen die jetzigen Beobachtungen noch nicht zu.

Ich hoffe bald, durch grössere Mengen Material in den Stand gesetzt zu sein, die Verbindung einer genauern Untersuchung zu unterwerfen.

Oxalsäure.

Wie bei Einwirkung der chlorigen Säuren auf Benzol, so entsteht auch bei ihrer Einwirkung auf Toluol Oxalsäure in erheblichen Mengen, besonders wenn bei der Reaction die Temperatur etwas zu hoch gewesen ist. Aus den ersten äthe-

rischen Auszügen der schwefelsauren Lösung krystallisiren dann ganze Mengen Oxalsäure beim Stehen an der Luft aus. Durch Fällen mit Chlorcalcium, mikroscopische Untersuchung des Niederschlages und Bestimmung des Kalkgehaltes wurde sie bestimmt.

Chlordracylsäure oder Parachlorbenzoësäure.

In dem oben aufschwimmenden Toluol findet sich dieselbe nach beendeter Reaction in dünnen Blättchen auskrystallisirt. Nach Abfiltriren und Auspressen wurde dieselbe in kohlensauren Natrium gelöst, die filtrirte Lösung zur Entfernung der gelössten theerigen Massen mit Aether ausgezogen, mit Thierkohle entfärbt und die Säure wieder mit Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in dünnen nadelförmigen Blättchen. Die Säure sublimirt in Blättchen, ist in Wasser schwer löslich und wurde der Schmelzpunkt derselben bei 231.0° C. corr. bei 235.5° C. gefunden. Dieselbe ist also unzweifelhaft Chlordracylsäure oder Parachlorbenzoesäure; Stellung der Carboxylgruppe und des Chlor 1 : 4.

Die Löslichkeitsbestimmung der Säure gab folgendes Resultat:

66.54 Grm. bei 18.2° C. gesättigter Lösung gaben nach Verwandelung der gelösten Säure in Barytsalz und Fällen des gelösten Baryts mit Schwefelsäure:

0.0086 schwefelsaures Barium, welchem 0.01155 Grm. Säure entsprechen.

Ein Theil Säure ist darnach bei 18.2° C. in 5760 Thl. Wasser löslich.

Eine zweite Löslichkeitsbestimmung wurde mit der Säure ausgeführt, die durch Oxidation mit Chromsäure aus dem später beschriebenen Parachlortoluol erhalten wurde.

62.396 Grm. gesättigte Lösung von 12.0° C. gaben 0.0080 schwefelsaures Barium, entsprechend 0.01074 Säure.

Bei 12° C. ist 1 Thl. Säure also löslich in 5810 Thl. Wasser.

0.2470 Grm. Säure gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.4854 Grm. CO_2 und 0.0762 Grm. H_2O.

Mit Salpetersäure und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohr gaben 0.1052 Grm. Substanz 0.0917 Ag Cl und 0.0030 Ag.

0.0721 Grm. Substanz lieferten in derselben Weise 0.0554 Ag Cl und 0,0064 Ag.

	Berechnet nach der Formel:	gefunden:	
	$C_7H_6ClO_2$	I.	II.
C	53.68	—	53.60
H	3.20	—	3.43
Cl	22.69	22.39	22.47
O	20.43	—	—

Die Chlordracylsäure wurde zuerst von Beilstein[1]) und Wilbrand aus Azo-Amidodracylsäure erhalten und später von Beilstein[2]) und Schlun genauer untersucht. Dieselben fanden den Schmelzpunkt bei 236 — 237° C.

C. Müller[3]), welcher die Säure durch Oxydation von Chlorbenzol mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt, analog der Synthese der Benzoësäure aus Benzol von Carius, gibt den Schmelzpunkt derselben zu 235° C. und die Löslichkeit in Wasser 1 Thl. in 5228 Thle. an.

Aus Paraoxybenzoesäure erhielten Ladenburg[4]) und Fitz durch Phosphorsuperchorid das Chlorid der Chlordracylsäure, welches als ein sehr schwer flüchtiges, mit Wasser sich langsam in Salzsäure und Chlordracylsäure zersetzendes Oel beschrieben wird. Beilstein[5]) und Geitner stellten die Chlordracylsäure durch Oxidation des Parachlortoluol mit Chromsäure dar.

Parachlorbenzoesaures Barium.

Das Bariumsalz, durch Lösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt beim

1) Ann. Chem. Pharm. **128.** 270.
2) Ebendaselbst **133.** 339.
3) Zeitschrift für Chem **69.** 137.
4) Ann. Chem. u. Pharm. **141.** 247.
5) Ebendaselbst **139.** 331.

Eindampfen in kurzen klinorhombischen Prismen oder in dünnen Blättchen.

Es hat die Zusammensetzung: $C_{14}H_8Cl_2O_4Ba + 2H_2O$, einmal wurde ein Salz mit $1^1/_2 H_2O$ erhalten. Bei 100° C. verliert es leicht sein Krystallwasser. An trockner Luft verwittert es langsam.

0.2261 Grm. Substanz gaben 0.1098 $BaSO_4$ = 28.56% Ba.
0.2238Grm.Substanz bei 120°C. getrocknet gaben 0.1155$BaSO_4$ = 30.35% Ba.
0.2719 Grm. Basalz gaben bei 120° C. getrocknet 0.0199 H_2O = 7.22% H_2O und 0.1318 $BaSO_4$ = 28.51 Ba.

berechnet nach Formel: $C_{14}H_8Cl_2O_4Ba + 2H_2O$		gefunden: I.	II.
Ba	28.31	28.56	28.51
H_2O	7.44	—	7.22.

Trocknes Salz verlangt: 30.58% Ba, gefunden: 30.35% und 30.75% Ba.

Beim schnellen Abkühlen einer concentrirten Lösung wurde einmal ein Salz mit $1^1/_2 H_2O$ erhalten: $C_{14}H_8Cl_2O_4Ba + 1^1/_2 H_2O$.

0.1407 Grm. Substanz gaben 0.0082 H_2O und 0.0689 $BaSO_4$.

	berechnet:	gefunden:
Ba	5.71	5.85
H_2O	28.96	28.79.

C. Müller gibt dem Bariumsalz folgende Zusammensetzung $C_{14}H_8Cl_2O_4Ba + 4H_2O$. Ich habe kein Salz mit $4H_2O$ erhalten können und beruht wahrscheinlich die falsche Angabe auf einem Druckfehler.

Parachlorbenzoësauers Calcium.

Durch Lösen der Säure in Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure erhalten. Es ist in Wasser etwas löslicher als das Bariumsalz, krystallisirt in langen Nadeln, welche meist büschelförmig gruppirt sind. Es hat folgende Zusammensetzung: $C_{14}H_8Cl_2O_4Ca + 3H_2O$, verwittert weniger

leicht wie das Bariumsalz und verliert bei 100° C. leicht sein Wasser.

0.2859 Substanz gaben bei 100° C. 0.0373 H_2O und 0.0395 CaO

	berechnet:	gefunden:
Ca	9.83	9.87
H_2O	13.33	13.05.

Trocknes Salz verlangt: 11.33 Ca, gefunden: 11.34 % Ca.

Parachlortoluol.

Das mit Wasser ausgezogene oben aufschwimmende Toluol fängt, der Destillation unterworfen, bei 100° C. an zu sieden. Der Siedepunkt steigt allmählig bei gegen 160° C. einige Zeit verweilend auf 180° C., wo dann plötzlich unter starker Salzsäure Entbindung Zersetzung des zähen theerigen Rückstandes eintritt, am Schluss bleibt eine grosse Menge Kohle in der Retorte zurück.

Durch Durchleiten von gespannten Wasserdämpfen, während man die Retorte in einem Salzbade erhitzt, kann man den grössten Theil der bis 180° C. flüchtigen Produkte übertreiben, ohne dass Salzsäure in erheblicher Menge auftritt; ebenso lassen sich dieselben im luftverdünnten Raum bis 100° steigend ohne Salzsäure-Entwickelung überdestilliren; aber weder der auf die eine oder andere Art gewonnene Rückstand erlaubt eine Isolirung der in ihm enthaltenen leicht zersetzbaren Substanzen. Geringe Mengen von Chlordracylsäure liessen sich daraus erhalten und bei Zersetzung durch Destillation eine kleine Quantität einer in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslichen gut krystallisirenden Substanz, deren Charakter bei der geringen Menge nicht festzustellen war.

Das bis 180° C. Uebergegangene besteht zum Theil aus unverändertem Toluol, zum grössten Theil aber aus Chlortoluol neben geringen Quantitäten höher gechlorter Toluole, deren Isolirung ebenfalls nicht zu ermöglichen war.

Durch sehr häufig wiederholte fractionirte Destillationen gewinnt man das Chlortoluol als farblose bei 159.5 oder corr. u. r. 161.5° C. siedende Flüssigkeit.

Bei Körpern der Zusammensetzung C_7H_7Cl sind verschiedene Isomerien denkbar; einerseits kann das Chlor ein Wasserstoff im Methyl ersetzen, wir würden dann $C_6H_5CH_2Cl$ Chlorbenzyl haben, andererseits kann das Chlor eins der Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzen, wir würden dann die verschiedenen Isomerien der Chlortoluole erhalten. Ein Oxidationsversuch entscheidet hier leicht über die Constitution des vorliegenden Körpers. Chlorbenzyl wird, wie alle Toluole, in denen die Methylgruppe substituirt ist, in Benzoësäure übergeführt, während die Chlortoluole Chlorbenzoësäuren liefern, die nach der Modification, welche von denselben entsteht, einen Schluss rückwärts auf die Stellung des Chlors im Chlortoluol gestatten. Der unten angeführte Oxidationsversuch zeigt, dass der hier erhaltene Körper Parachlortoluol ist, der Methylgruppe und dem Chlor also die Stellung 1 : 4 zukommen.

Deville[1]) scheint dieses Chlortoluol zuerst unter Händen gehabt zu haben; genauer untersucht wurde es zuerst von Beilstein[2]) und Geitner. Es entsteht durch Einleiten von Chlor in abgekühltes Toluol neben kleinen Mengen von Chlorbenzyl, oder nur allein auch in der Hitze, wenn man dem Toluol eine geringe Menge Jod zusetzt. Beilstein und Geitner gaben den Siedepunkt zu 157 — 158° C. an; Limpricht[3]), welcher es später nochmals untersuchte, gibt den Siedepunkt zu 164° C. corr. und spec. Gew. bei 14°=1.080.

Parachlortoluol soll nach Limpricht von Silbersalzen, Natriumalkoholat, Schwefelnatrium etc. nicht angegriffen werden.

Mit schwefelsaurem Silber und Wasser eingeschmolzen, setzt es sich bei 200° C. sehr langsam und allmählich um zu AgCl und einer Sulfosäure. Parachlortoluol, welches einige Tage mit schwefelsaurem Silber und Wasser erhitzt war, wurde nach vorhergegangener Destillation von Neuem mit schwefelsaurem Silber und Wasser eingeschmolzen und auch

1) Ann. Chem. Pharm **44**. 207.
2) Ebendaselbst **139**. 331. — Zeitschrift f. Chem. **66**. 17.
3) Zeitschrift f. Chem. **66** 280.

hier nach längerem Erhitzen auf 200° C. die Bildung von erheblichen Mengen von Chlorsilber beobachtet. Das Parachlortoluol ist also nicht unangreifbar, das Chloratom tauscht sich nur sehr schwer und langsam gegen andere Gruppen aus.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des Parachlortoluols wurde mit chromsaurem Blei, die Chlorbestimmung im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure ausgeführt.

0.2276 Grm. Substanz gaben 0.5586 CO_2 und 0.1170 H_2O.

0.3057 Grm. Substanz gaben 0.3422 Grm. Ag Cl und 0.0041 Grm. Ag.

Berechnet für $C_7 H_7 Cl$		gefunden: I.	II.
C	66.34	66.40	—
H	5.66	5.53	—
Cl	28.16	—	28.06.

Wie oben schon erwähnt, wurde zur Entscheidung der Stellung des Chlors ein Theil Chlortoluol durch Chromsäure oxidirt. Nach beendeter Oxidation wurde die entstandene Säure nach Verdünnen mit Wasser auffiltrirt, in kohlensaurem Natrium gelöst, mit Salzsäure gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 231.5° C. corr. = 236.0° C.; die schon früher aufgeführte Löslichkeitsbestimmung gab 1 Theil. löslich in: 5810 Thl. Wasser von 12° C. Es war also Parachlorbenzoësäure.

Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung des Parachlortoluols.

Diese Bestimmungen wurden, wie beim Toluol mit einem Kopp'schen Dilatometer ausgeführt, welches etwa 3 CC. fasste.

Zwei specifische Gewichts-Bestimmungen ergaben für 0° C.: 1.0992 und 1.0995. Mittel = 1.0993. Das direct bestimmte spec. Gewicht bei 14.7° C. betrug 1.0873. Nach unten angegebener Interpolationsformel berechnet sich das spec. Gewicht für 17.5° C. zu 1.0823.

Aus den Beobachtungsresultaten für die Ausdehnung des Parachlortoluols lässt sich folgende wahrscheinliche Interpolationsformel ableiten:

$$V^t = 1 + 0{,}0008852\,t + 0{,}0000009\,33\,t^2$$

Columne I. gibt das Volumen des Parachlortoluols bei 0° C. = 1 gesetzt die erhaltenen Volumen bei den Beobachtungtemperaturen, Columne II. ist nach der Interpolationsformel berechnet.

Temp.	I.	II
0.	1.0000	1.0000
7 2	1.0066	1.0064
14.7	1.0133	1.0132
21.7	1.0199	1.0197
33.2	1.0302	1.0304
52.7	1.0488	1.0492
97.7	1.0957	1.0954
109.2	1.1073	1.1076
120.2	1.1194	1.1199
143.5	1.1541	1.1544.

Das spec. Gewicht für den Siedepunkt 161.5° C. berechnet sich nach der angenommenen Formel zu 0.9419 und ergibt sich hieraus das spec. Volumen des Parachlortoluols zu 134.4. Nach Kopp berechnet sich das theoretische spec. Volumen zu 138.3.

Parachlortoluolschwefelsäure.

Die von dem oben aufschwimmenden Toluol getrennte dunkelrothbraune stark schwefelsauere Flüssigkeit, löst beim Mischen mit Aether etwa $^1/_4 - ^1/_3$ ihres Volumens davon auf: setzt man nun langsam unter häufigem Schütteln Wasser zu, so entstehen bei einem gewissen Verdünnungsgrad drei untereinander unmischbare Schichten. Die obere aus einer ätherischen Lösung der Additionsproducte etc. bestehend, die mittlere, aus Aether, Additionsproducten, Wasser, Schwefelsäure, Toluolschwefelsäure, saurem schwefelsaurem Kali etc. zusammengesetzt und die untere Schicht, aus der wässerigen, stark schwefelsauren Lösung bestehend. Hebert man die

untere Schicht heraus, so lassen sich nach Verdünnen mit Wasser der mittleren Schicht durch Aether, die in demselben löslichen Substanzen hauptsächlich die früher erwähnte leicht zersetzbare chlorhaltige Säure entziehen. Die restirende, mit Aether erschöpfte, noch viel freie Schwefelsäure enthaltende wässerige Lösung bietet einen guten Ausgangspunkt zur Gewinnung der Chlortoluolschwefelsäure.

Man übersättigt zu dem Ende dieselbe mit Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, filtrirt und zieht den schwefel- und kohlensauren Baryt einige Mal mit siedendem Wasser aus.

Aus der mit Aether erschöpften dritten wässerigen, stark Schwefelsäure haltigen Schicht, welche die ganze Menge von Kali und die Hauptmasse der substituirten Toluolsulfosäuren enthält, kann man diese Säure auf folgende Art gewinnen.

Zuerst wird die Lösung mit Kalkmilch neutralisirt und dadurch fast die ganze Masse der Schwefelsäuere als Gyps gefällt; die Toluol- und Chlortoluolsulphosäuren sind im Filtrat als Kaliumsalze enthalten. Das stark eingeengte Filtrat wird dann mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure und einer grossen Menge von Alkohol versetzt; hierdurch fällt aller vorhandene Kalk vollständig als schwefelsaurer Kalk und das Kalium zum grössten Theil als schwefelsaures Kalium. Das Filtrat wird nach dem Verdünnen mit Wasser zur Verjagung des Alkohols eingedampft und dann in derselben Weise behandelt, wie bei der mit Aether erschöpften mittleren Schicht angegeben.

Aus den auf die eine oder andere Art erhaltenen Lösungen der Bariumsalze krystallisirt beim Eindampfen zuerst ein schwerlösliches Bariumsalz, welches man durch Entfärben mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein in dünnen weissen Blättchen erhält.

Aus diesem Bariumsalz wurde die Säure, welche überwiegend vorhanden zu sein scheint, durch genaues Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats als Syrup erhalten, der über Schwefelsäure zu einer strahlich krystallinischen Masse erstarrt, welche an der Luft zerfliesst.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 53° C., der Erstarrungspunkt bei 51—52° C. gefunden.

Die Zusammensetzung der Säure gibt folgende Formel: $C_7 H_6 Cl SO_3 H$, wie die unten angegebenen Analysen ihrer Salze zeigen.

Die Isomerien einer Säure dieser Zusammensetzung habe ich S. 10 näher erörtert; nur möchte ich hier schon als sehr wahrscheinlich aussprechen, dass nach Vergleichung der aus Parachlortoluol und Schwefelsäure direkt gewonnenen Salze der Parachlortoluolsulfosäure mit den Salzen der vorhin beschriebenen Säure in letzterer das Chlor gegen die Methygruppe im Benzolkern ebenfalls die Parastellung 1 : 4 inne hat. Die Stellung der Sulfogruppe gegen Cl und CH_3 unberücksichtigt lassend, werde ich die Säure vorläufig Parachlortoluolsulfosäure bezeichnen.

Eine Säure derselben Zusammensetzung, deren Bariumsalz anscheinend mit dem Bariumsalz der hier beschriebenen Säure vollständig übereinstimmt, wurde 1869 von Otto[1]), Löwenthal und Gruber durch Einwirkung von Chlor auf Toluolbisulfoxid erhalten. Ich habe diese Säure schon seit 1867 unter Händen gehabt und damals schon genauer untersucht.

Parachlortoluolsulfosaures Barium.

Dasselbe krystallisirt in weissen dünnen Blättchen. Es ist in Wasser schwer löslich. Seine Zusammensetzung ist: $C_{14} H_{12} Cl_2 S_2 O_6 Ba + 2H_2O$. An trockner Luft verwittert es langsam, bei 100° C. verliert es leicht sein Krystallwasser.

0.2063 Grm. Substanz gaben bei 100° C. 0.0130 Grm. H_2O ab und hinterliessen 0.0831 Grm. $BaSO_4$.

0.3533 Grm. Substanz gaben bei 120° C. = 0.0217 Grm. H_2O und 0.1424 Grm. $BaSO_4$.

0.3768 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohr 0.3335 Grm. AgCl u. $BaSO_4$.

1) Ann. d. Chem u. Pharm. **149**. 115.

Diese enthielten 0.1503 Grm. $BaSO_4$ also Ag Cl. 0.1832 Grm. Ferner gaben die 0.3768 Grm. Substanz noch 0.1475 Grm. $BaSO_4$, im Ganzen also 0.2979 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet nach $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_6Ba + 2H_2O$		gefunden: I.	II.
Cl	12.16	12.02	—
S	10.96	10.6	—
Ba	23.46	23.68	23.49
H_2O	6.17	6.30	6.13.

Zur Vergleichung wurde Parachlortoluolsulfosaures Barium direkt aus Parachlortoluol dargestellt.

100 Grm. Parachlortoluol wurden in etwa dem doppelten Gewicht Schwefelsäure durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Barythydrat neutralisirt und die Salzlösung mit den siedenden Auszügen des schwefelsauren Bariums zur Krystallisation abgedampft. Die ersten Krystallisationen lieferten ein schwerlösliches in dünnen weissen Blättchen krystallisirendes Bariumsalz, welches sich in Krystallform und andern physikalischen Eigenschaften in Nichts von dem vorher beschriebenen Salz unterschied.

0.4765 Grm. Substanz gaben bei 100° C. 0.0295 Grm. H_2O und 0.1903 Grm. $BaSO_4$.

berechnet nach der Formel: $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_6Ba + 2H_2O_6$		gefunden:
Ba	23.46	23.48
H_2O	6.17	6.19.

Das Salz, welches bei dieser Darstellung die letzten Krystallisationen gaben, verlor sein Krystallwasser sehr viel schwerer.

Nach den Bariumbestimmungen hat es die Formel wie das vorige Salz: $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_6Ba + 2H_2O$ bei 100° gehen $1^1/_2$ H_2O fort, während das letzte $^1/_2$ H_2O erst bei 150°—160° C. entweicht.

0.3349 Grm. Substanz gaben bei 100° C. getrocknet = 0.0111 Grm. H_2O und 0.1347 Grm. $BaSO_4$.

0.3706 Grm. Substanz gaben bei 100° C. 0.0160 Grm. H_2O, bei 155° C. = 0.0212 Grm. H_2O und 0.1486 Grm. $BaSO_4$ $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_6Ba + 2H_2O$.

verlangt:		gefunden:	
		I.	II.
Ba	23.46	23.59	23.58
$1^1/_2 H_2O$	4.62	4.33	4.32
$2 H_2O$	6.17	—	5.72.

Ob diese letzten Krystallisationen eine andere Isomerie der Parachlortoluolsulfosäure enthalten, muss eine weitere Untersuchung entscheiden.

Doppelsalz von toluolsulfosaurem mit parachlortoluolsulfosaurem Barium.

Aus den Mutterlaugen des zuerst beschriebenen Bariumsalzes wurde durch weiteres Eindampfen ein in kleinen Warzen krystallysirendes schwer lösliches Doppelsalz des toluol- und chlortoluolsulfosaurem Barium von folgender Zusammensetzung erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_6 Cl SO_3 \\ C_7 H_7 SO_3 \end{matrix}\right\} Ba + 2 H_2O.$$

0.2348 Grm. Substanz gaben 0.0150 Grm. H_2O u. 0.0984 Grm. $BaSO_4$.

0.2648 Grm. Substanz gaben 0.0161 Grm. H_2O u. 0.1123 Grm. $BaSO_4$.

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_7 SO_3 \\ C_7 H_6 Cl SO_3 \end{matrix}\right\} Ba + 2 H_2O.$$

Formel verlangt:		gefunden:	
		I.	II.
Ba	24.83	24.63	24.93.
$2 H_2O$	6.55	6.39	6.08

Trocknes Salz verlangt 26.68% Ba gefunden I. = 26.32%. II. = 26.53%.

Aus den Mutterlaugen des Doppelsalzes mit $2 H_2O$ setzt sich nach längerer Zeit dasselbe Salz mit $6^1/_2 H_2O$:

$$(C_7 H_7 SO_3)(C_7 H_6 Cl. SO_3) Ba + 6^1/_2 H_2O$$

in kleinen mikrokrystallinischen Warzen ab. Dasselbe verliert an der Luft leicht $1 H_2O$.

0.3932 Grm. Substanz gaben bei 140° C. 0.0727 Grm. H_2O und 0.1458 $BaSO_4$.

0.1585 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure und Ag NO_3 im zugeschmolznen Rohr 0.0945 Grm. Ba SO_4 und Ag Cl diese enthalten nach den vorhergehenden Bestimmungen: 0.0587 Grm. Ba SO_4 also Ag Cl. = 0.0358 Grm. aus dem Filtrat wurde noch 0.0563 Grm. Ba SO_4 erhalten zusammen 0.1150 Ba SO_4.

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_7\,SO_3 \\ C_7\,H_6\,Cl.\,SO_3 \end{matrix}\right\} Ba + 6^1/_2\,H_2\,O$$

Nach Formel	berechnet:	gefunden:
Cl.	5.63	5.60
S	10.16	9.96
Ba	21.73	21.80
$6^1/_2\,H_2\,O$	18.58	18.49

Barium für trocknes Salz gefunden 26.75% berechnet 26.68%.

An der Luft verwittert es bald zu dem Salz mit $5^1/_2\,H_2\,O$.

0.5112 Grm. Substanz gaben bei 120° C. = 0.0849 Grm. H_2O und 0.1924 Grm. Ba SO_4 berechnet H_2O = 16.15%, Ba = 22.37% gefunden H_2O = 16.61%, Ba = 22.31% berechnet für trocknes Salz Ba = 29.68% gefunden = 26.54%.

Die Mutterlaugen des Salzes mit $6^1/_2\,H_2O$ gaben noch chlor- und schwefelhaltige leichter lössliche Bariumsalze mit jeder Krystallisation steigenden Bariumgehalt H_2O=5.9—6.38% Ba = 28.07 — 28.31%, ferner eine weitere Krystallisation H_2O = 14.98 — 20.80% Ba = 30.09 — 29.33%. Aus diesen Gemengen war es unmöglich ein bestimmtes Bariumsalz abzuscheiden. Der Bariumgehalt ist so hoch, dass man wohl das Vorhandensein von Toluoldisulfosäure, Chlortoluoldisulfosäure oder vielleicht Benzoëschwefelsäure oder Chlorbenzoëschwefelsäure vermuthen könnte.

Parachlortoluolsulofsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde aus dem Bariumsalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich, krsytallisirt in farblosen, dünnen, klinorhombischen Tafeln von folgender Zusammensetzung:

$$C_7\,H_6\,Cl\,SO_3\,K_2 + {}^1/_2\,H_2\,O.$$

An der Luft verwittert es nicht, bei 100° C. verliert es leicht sein Krystallwasser.

0.3235 Grm. Substanz gaben bei 100° C. = 0.0125 Grm. H_2O und 0.1983 Grm. K_2SO_4 mit $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 behandelt.

0.2996 Grm. Substanz gaben 0.2460 Grm. $BaSO_4$ und 0.1481 Grm. Ag Cl und 0.0025 Ag

	berechnet:	gefunden:
Cl	12.65	12.47
S	11.40	11.27
K	15.45	15.23
$^1/_2 H_4O$	3.55	3.86.

Parachlortoluolsulfosaures Kupfer.

Durch Ausfallung einer Lösung des unreinen Bariumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer und Eindampfen des Filtrats krystallisirt aus demselben das Kupfersalz in langen grünen Nadeln, welche man durch Umkrystallisiren in prächtigen blaugrünen klinorhombischen Tafeln erhält. Dieses Kupfersalz enthält 8 Wasser; $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_6Cu + 8H_2O$; verwittert nicht an der Luft, bei 100° entweichen leicht $6H_2O$. Die restirenden H_2O gehen bei 120—125° C. fort.

0.3028 Grm. Substanz verloren bei 100° C. = 0.0524 Grm. H_2O bei 125° C. 0.0705 H_2O.

0.3561 Grm. Substanz verloren bei 100° C. = 0.0633 Grm. H_2O bei 125° C. = 0.0832 H_2O.

Das Salz für die folgenden drei Analysen war durch Doppelzersetzung mit schwefelsaurem Kupfer aus dem direkt aus Parachlortoluol erhaltenen Parachlortoluolsulfosauren Barium dargestellt werden.

0.5136 Grm. Substanz verloren bei 100° 0.0900 Grm. H_2O bei 125° C. 0.1157 Grm. H_2O.

0.3668 Grm. Subtanz gaben bei Oxidation im Rohr 0.2787 Grm. $BaSO_4$. (Die Cl Best. ging bei dieser Analyse verloren.) und 0.0477 Grm. Cu_2S.

0.3028 gaben in derselben Art 0.1454 Grm. Ag Cl, 0.2506 Grm. $BaSO_4$ und 0.0424 Grm. Cu_2S.

Berechnet nach Formel:

$C_{14} H_{12} Cl_2 S_2 O_6 Ba + 8 H_2 O$

		gefunden:		
		I.	II.	III.
Cl	11.48	11.37	—	—
S	10.35	10.64	10.68	—
Cu	10.25	10.64	10.39	—
$8 H_2 O$	23.29	23.29	23.36	23.36
$6 H_2 O$	17.46	17.31	17.78	17.52

Durch Verwandlung des aus dem unreinen Bariumsalz erhaltenen Kupfersalz durch Barytwasser wieder zurück in das Bariumsalz wurde ein dem oben zuerst beschriebenen Bariumsalz identisches Salz erhalten.

Die bei diesem Kupfersalz bleibende conc. grüne Mutterlauge erstarrt manchmal nach längerem Stehen zu einer grünen blätterigen Krystallmasse, aus der sich aber, bei Versuchen dieselbe umzukrystallisiren, kein Salz bestimmter Zusammensetzung gewinnen liess. Wie wir Seite 10 gesehen haben, können 10 isomere Chlortoluolsulfosäuren existiren. Als welche Isomerie wir die hier beschriebene Säure anzusprechen haben, müssen weitere Untersuchungen derselben zeigen. Dass nach Vergleichung mit der aus Parachlortoluol dargestellten Parachlortoluolsulfosäure wir in der vorliegenden Säure das Chlor, wahrscheinlich in der Parastellung zu suchen haben, erwähnte ich schon früher.

Nach Untersuchungen von Otto wird Toluolsulfosäure durch Reductionsmittel nicht verändert, wohl dürfte es aber gelingen, durch zweckentsprechend gewählte Reductionsmittel die Chlortoluolsulfosäure in die Toluolsulfosäure überzuführen, welche uns dann mit zu Grundlegung der von A. Wolkow[1]) erhaltenen Resultate eine Bestimmung des chemischen Orts der Sulfogruppe gestattete.

Vielleicht würde auch die von V. Meyer[2]) mitgetheilte Reaction von ameisensaurem Natrium auf gechlorte Säuren

1) Zeitschrift für Chemie **69**, 121.

2) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft **70**, 363.

oder Sulfosäuren der aromatischen Reihe hier zum Ziele führen. Beim Schmelzen von ameisensauren Natrium mit Chlorsalylsäure entsteht Benzoësäure, ohne Nebenprodukte. Ameisensaures Natrium wirkt hier als Reductionsmittel. Beim Schmelzen von ameisensaurem Salz mit α Naphtalinsulfosäure erhielt Meyer Menaphtoxylsäure oder α Naphtalincarbonsäure. Es wäre bei der Chlortoluolsulfosäure, eine der drei isomeren Toluylsäuren, oder Chlortoluylsäuren und durch Oxidation aus diesen eine der drei Phtalsäure, oder vielleicht eine gechlorte Phtalsäure zu erwarten. Die Entstehung einer der drei isomeren Benzolcarbonsäuren wäre nach der Synthese der Isopthalsäure aus Orthobrombenzonsäure und ameisensaurem Natrium von E. Ador[1]) und V. Meyer nicht unwahrscheinlich.

Ferner würde noch die Würtz'sche Reaction Schmelzen mit Kalihydrat zu versuchen sein. Ich hoffe die Untersuchung auch in dieser Richtung bald fortsetzen zu können.

Aus den früher erwähnten aus der oben aufschwimmenden Oelschicht sich absetzenden schwarzen Theermassen gewinnt man bei ihrer trockenen Destillation geringe Mengen einer farblosen, leicht in Nadeln siblimirbaren in Wasser und Alkohol löslichen Substanz. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in harten knirschenden Prismen. Die Substanz ist Chlor- und wahrscheinlich auch Sauerstoffhaltig. Bis jetzt habe ich zu wenig davon bekommen, um ihre Natur feststellen zu können.

Eine Chlorbestimmung ergab 17.37%.

Ich kann hiermit in keiner Weise die Untersuchung für abgeschlossen halten, muss dieselbe vielmehr als erste Mittheilung über die Produkte der Einwirkung von chloriger Säure auf Toluol betrachten. Besonders bedaure ich, dass es mir bis jetzt nicht hat gelingen wollen, das Hauptprodukt der Reaction, die chlorhaltige Säure zu isoliren, und genauer zu untersuchen. Ebenso bedarf die aus derselben durch Zersetzung mit Alkalien entstehende Säure einer genaueren Untersuchung.

1) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft **71**, 259.

Andererseits ist aber das zu untersuchende Material in einer solchen Weise angewachsen, dass ich mit der Mittheilung der bis jetzt erhaltenen Resultnte nicht länger zögern mochte.

Ich bin jetzt mit Verarbeitung grösserer Mengen Toluol beschäftigt und hoffe bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für das rege Interesse, mit welchem derselbe die Arbeit verfolgte und für die manigfachen Rathschläge, welche mir derselbe ertheilte, hiermit meinen besten Dank aus.